

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-504592

⑬ 公表 平成5年(1993)7月15日

⑭ Int. Cl. 5	識別記号	序内整理番号	審査請求有	部門(区分) 3 (3)
C 08 F 240/00	MPV	8416-4J	予備審査請求有	
8/04	MGB	7157-4J		
C 08 L 23/08	LCP	7107-4J*		

(全 12 頁)

⑭ 発明の名称 水素添加樹脂、接着剤組成物、及び樹脂の製造方法

⑮ 特 願 平3-505133
 ⑯ 出 願 平3(1991)2月22日

⑰ 翻訳文提出日 平4(1992)8月21日
 ⑱ 国際出願 PCT/US91/01169
 ⑲ 國際公開番号 WO91/13106
 ⑳ 國際公開日 平3(1991)9月5日

優先権主張 ⑪ 1990年2月22日⑫ 米国(US)⑬ 483,471
 ⑫ 発明者 ジョンソン、カールトン・ブレント
 ⑬ 出願人 エクソン・ケミカル・バテンツ・インク
 ⑭ 代理人 弁理士 山崎 行造 外2名
 ⑮ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に統く

請求の範囲

1. スチレンとインデンを含む芳香族流れと環式ジエンモノマー及び二量体を含む流れとを含む供給物であって、前記芳香族流れが供給物の主成分であるもののコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付樹脂。
2. 供給物が、100重量部の芳香族流れと10乃至90重量部の環式ジエン流れから成り、好ましくは100重量部の芳香族流れと60重量部の環式ジエン流れから成る、請求項1の樹脂。
3. 環式ジエン流れがジシクロベンタジエン、シクロベンタジエン、及びメチルシクロベンタジエンを含む、請求項1又は2の樹脂。
4. 10乃至130℃の範囲内の軟化点、300~1000のGPCによる分子量(Mw)、及びノ又は13~10のセイボルト色度を有する、請求項1乃至3のいずれか1請求項の樹脂。
5. 供給物がさらにC₄~C₈、非環式ジエン流れを含む、請求項1乃至4のいずれか1請求項の樹脂。
6. 請求項1乃至5のいずれか1請求項の水素添加された炭化水素粘着付樹脂の製造方法であって、スチレンとインデンを含む芳香族流れと環式ジエンモノマー及び二量体を含む流れとを含む供給物であって、前記芳香族流れが供給物の主成分であるものを熱重合することを含む、方法。
7. 前記樹脂をオレフィン系希釈剤、好ましくはC₄~C₈、モノオレフィン、の存在下に水素添加し、好ましくは100部の樹脂を15乃至60部のオレフィン系希釈剤の存在下に水素添加する、請求項6の方法。
8. ¹H-NMRによる測定で1~20%の芳香族水素を有する水準まで樹脂を水素添加する、請求項6又は7の方法。
9. 炭化水素樹脂の製造方法であって、炭化水素樹脂をオレフィン系希釈剤、好ましくはC₄~C₈、モノオレフィン、の存在下に水素添加することを含む、方法。
10. 热重合され水素添加された炭化水素粘着付樹脂であって、
 スチレンとインデンを含む芳香族流れ、及び
 環式ジエンモノマー及び二量体及びC₄~C₈、非環式ジエンから成る群から選択される1種以上の成分を含む流れ、
 とを含む供給物のコポリマーである、樹脂。
11. 供給物が、100重量部の芳香族流れと10乃至1000重量部の環式ジエン流れから成り、好ましくは100重量部の芳香族流れ、10乃至1000重量部の環式ジエン流れ、及び1乃至100重量部のC₄~C₈、非環式ジエン流れから成る、請求項10の樹脂。
12. ホットメルト組成物であって、
 スチレンとインデンを含む芳香族流れと環式ジエンモノマー及び二量体を含む流れ、及び所量によりC₄~

～C₄、非環式ジエン流れを含む供給物であって、前記芳香族流れが供給物の主成分であるもののコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂、及び

エチレンー不飽和エステルコポリマー、好ましくはエチレンー酢酸ビニル又はエチレンーアクリレート、

を含む、ホットメルト組成物。

13. 100部のエチレンー不飽和エステルコポリマー及び10～100部の樹脂を含み、好ましくは100部の粘着付与剤樹脂及び50～100部のエチレンー不飽和エステルコポリマーを含む、請求項11のホットメルト組成物。

14. 接着剤組成物であって、

ブロックコポリマー、及び

ステレンとその誘導体及びインデンとその誘導体を含む芳香族流れ、シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体を含む環式ジエン流れ、及び所望によりC₄～C₄、非環式ジエン流れを含む供給物であって、前記芳香族流れが供給物の主成分であるもののコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂、

を含む、接着剤組成物。

15. 接着剤が、100部のブロックコポリマー及び50～100部の水素添加樹脂、及び所望により可塑剤、好ま

しくは油、を含む、請求項14の接着剤組成物。

16. ホットメルト接着剤組成物であって、

ステレンとインデンを含む芳香族流れと環式ジエンモノマー及び二量体から成る1種以上の成分を含む流れ、及びC₄～C₄、非環式ジエンを含む供給物のコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂、及び

エチレンー不飽和エステルコポリマー、

を含む、ホットメルト接着剤組成物。

17. 供給物が、100重量部の芳香族流れ、10乃至1000重量部の環式ジエン流れ、及び1乃至100重量部のC₄～C₄、非環式ジエン流れから成る、請求項16の組成物。

18. 接着剤組成物であって、

ブロックコポリマー、及び

ステレンとインデンを含む芳香族流れ、環式ジエンのモノマー及び二量体から成る群から選択される1種以上の成分を含む流れ、及びC₄～C₄、非環式ジエンを含む供給物であって、好ましくは100重量部の芳香族流れ、10乃至1000重量部の環式ジエン流れ、及び1乃至100重量部のC₄～C₄、非環式ジエン流れから成る供給物のコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂、

を含む、接着剤組成物。

明細書

水素添加樹脂、接着剤組成物、及び樹脂の製造方法

発明の背景

本発明は新規な改良された石油樹脂及びそれらの製造方法に関する。特に、本発明は、ブロックコポリマー系ホットメルト接着剤及び感圧性接着剤、及びエチレンー不飽和エステルコポリマー系ホットメルト接着剤用の粘着付与剤として適する石油樹脂に関する。本発明は、また、石油樹脂を水素添加する新規な方法にも関する。

接着剤は全ての人々の日常活動において重要な役割を果たしており、テープ、包装物を密閉する手段又は物品、包帯、封筒、ノート、おむつタブ、又は通常の用途のその他の製品のすべてをしっかりと閉めるための手段のような様々な多くの形態で使用される。接着剤に対する重要な性能上の要件は、接着剤が最終使用条件及び支持体への塗布中において、消費者にとって美的に好ましいものである一方で、適切な収集及び接着特性を有していないなければならないということである。通常、このような接着剤は粘着付与剤樹脂とポリマーの混合物から製造される。

ステレンとジオレフィンから製造されたブロックコポリマーは接着剤の製造において広く使用されている。典型的なブロックコポリマーは、ステレン/イソブレン/ステレン(SIS)、ステレン/ブタジエン/ステレン(SBS)、水素添加ステレン/ブタジエン/ステレン

(SEBS)などである。種々のブロックコポリマーが使用できるが、SBS及びSISコポリマーが本発明において特に有用であることが判明した。これらのコポリマーは、接着剤を形成するために、典型的には粘着付与剤樹脂及び油とブレンドされる。

エチレンー不飽和エステルコポリマーも接着剤工業において広く使用されている。このようなコポリマーには、エステル基と炭素-炭素二重結合の両方を含む不飽和エステルと共重合したエチレンから成る群を含む。種々のエチレンー不飽和エステルコポリマーが使用できるが、エチレンー酢酸ビニルコポリマーが特に有用であることが判明した。

SBSブロックコポリマーの使用は、適する粘着付与剤樹脂を見分けるという点に関して接着剤工業にとってやっかいであることが分かった。SISコポリマーを使用する接着剤の製造においては、脂肪族粘着付与剤樹脂を成功裡に使用できることが知られている。残念ながら、脂肪族樹脂は、淡色の接着剤に対する要件は満たしていないが、許容可能な接着剤を形成するための、SBSコポリマーとの適切な相溶性を有していない。

SISコポリマーと比較してSBSコポリマーの高い中間ブロック溶解パラメーター成分のために、SBS系においては所望の接着特性が脂肪族粘着付与剤樹脂とでは存在しないことが判明した。比較的低い溶解パラメーターを有する脂肪族粘着付与剤樹脂はSISコポリマー

表平5-504592 (3)

の中間ブロックと相溶性であるが、SBSコポリマーの高い溶解パラメーターの中間ブロックとは限られた相溶性しか示さない。この問題は、多くの配合物における油の使用によって緩和される。より芳香族濃度の高い粘着付与剤樹脂を使用した場合、特に油の存在下において、SBSコポリマーを使用してより相溶性の高いブレンドが形成される。

芳香族の粘着付与剤樹脂への導入は、また、多くの用途において有利なより柔らかい接着剤系をもたらす。これは、粘着付与剤樹脂とSBS又はSISの堅いステレン領域との相互作用によるものであり、ブレードモジュラス(plateau modulus)を低下させる。この原理は、比較的高いステレン含有率を有し、従って、比較的堅いSBS又はSISのいずれのブロックコポリマーにとっても特に重要である。

高濃度の芳香族化合物の粘着付与剤樹脂への導入と関連した正の相溶性特性を利用する試みは、一般に、多くの現代的接着剤中での使用において許容不可能な程高い色濃度を生じさせてきている(英国特許第1,377,919号)。芳香族化合物の粘着付与剤樹脂への導入にともなうこのような問題を解決するための従来の努力は、脂肪族化合物と芳香族化合物の混合物を重合することに向けられてきた。英国特許第1,447,419号には、SBSを含むブロックポリマーと、脂肪族化合物と芳香族化合物の混合物を触媒を使用して重合し水素添加することによっ

て得られた粘着付与剤と共に基づくホットメルト感圧接着剤組成物が記載されている。しかしながら、そのような混合物の使用によって問題が生じる。芳香族化合物及び脂肪族化合物は無水塩化アルミニウムのようなハロゲン化金属触媒の存在下に容易に重合するが、そのような触媒の使用は粘着付与剤樹脂の使用において悪影響を生じることが判明した。

芳香族化合物の粘着付与剤樹脂への導入にともなう高い色特性のために、そのような樹脂を多くの接着剤系で使用するためには、それらを水素添加してそれらの明度(color index)を減少させなければならない。重合工程におけるハロゲン化金属触媒の使用は、樹脂中へのハロゲン基の混入をもたらす。このようなハロゲン基は除去するのが非常に困難であり、必要な水素添加プロセスの前に樹脂から除去されない場合、水素添加中に水素添加触媒と結合する。ハロゲン化物の影響は触媒に対して「毒」であり、これは水素添加活性を減少させ、粘着付与剤樹脂の分解を増加させる。そのような触媒「毒」の結果、水素添加樹脂の色と安定性が悪くなり、かつ分子量が低下する。

欧洲特許公開公報第150001号(EP-A-150001)には、芳香族、脂肪族、及びテルペン化合物の混合物の触媒重合と水素添加によって製造された水素添加樹脂が記載されている。実施例は、SBSブロックコポリマー系接着剤中におけるそのような樹脂の使用を示している。テル

ベン成分は、石油供給物流れの分解に由来するものではなく、値段が高い。欧洲特許公開公報第149903号(EP-A-149903)には、水素添加ブタジエン/ステレンブロックコポリマーを含む感圧接着剤組成物用の樹脂が開示されている。シクロベンタジエン及び誘導体を含む供給物が熱重合され水素添加される。この出願は供給物が芳香族を含んでもよいと記載している。

従って、本発明の目的は、ビニル芳香族成分、環式ジエン成分、及び、所望により、非環式ジエン成分を含む供給物から熱重合された、ハロゲン化物を含まない、色の薄い石油樹脂を提供することである。本発明のもう1つの目的は、熱重合された石油樹脂の低い色濃度を導るために斬新な水素添加方法を提供することである。本発明のさらに別の目的は、斬新な、ブロックコポリマーを基材とするホットメルト及び感圧接着剤系を提供することである。本発明のさらに別の目的は、エチレン-不飽和エステルコポリマーを基材とするホットメルト接着剤系を提供することである。

発明の要約

淡色の熱重合された樹脂が、主成分としてのビニル芳香族成分、環式ジエン成分、及び、所望により、非環式ジエン成分を含む供給物から製造できることが判明した。ビニル芳香族成分は、ステレン、ステレンのアルキル置換誘導体、インデン、及びインデンのアルキル置換誘導体を含む流れから成る。環式ジエン成分は、シクロベン

タジエン及びシクロベンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体(cotriene)を含む。所望により、C₄ ~ C₈ 非環式ジエン成分を導入できる。非環式ジエン流れはブタジエン及びブリジエンのアルキル置換誘導体を含む。

本発明の別の実施態様において、環式ジエン成分が供給原料の主成分であり、ビニル芳香族成分の100重量部に対して環式ジエン成分は1000重量部までの範囲である。

重合に統いて、樹脂はオレフィン系希釈剤の存在下に斬新な方法によって水素添加されるが、これは水素添加反応器の温度を上昇させ水素添加プロセスの効率を改善する。

得られる樹脂は、無色に近い色乃至無色であり、優れた熱安定性を有する。本発明による典型的な樹脂は以下の特性を有する: 約100 ~ 1000のGPCによる重量平均分子量(M_w)、約100 ~ 500の数平均分子量(M_n)、約2.1の(M_w) / (M_n) 比、及び約10 ~ 200°C、好ましくは11 ~ 110°Cの範囲の環式軟化点を有する。さらに、このような樹脂は、23 ~ 39のセイボルト色度及び¹H-NMRによる測定で1 ~ 20%の芳香族水素を有する。

この斬新な樹脂を、100部のエチレン-不飽和エステルコポリマーを含む組成物に、10 ~ 100部配合して成るホットメルト組成物を提供することも本発明の目的である。

ビニル芳香族とジエンから誘導された繰り返し単位を有するブロックを含むこの新規な樹脂を、ブロックコポリマー100部を含む組成物に、10~110部配合して成る感圧接着剤組成物及びホットメルト接着剤組成物を提供することも本発明の目的である。

発明の詳細な説明

上述したように、本発明の石油樹脂は、ビニル芳香族流れ、より少ない量の環式ジエン流れ、及び、所量により、C₄~C₈非環式ジエン流れを含む供給原料を熱重合することを含む方法によって得られる。別の実施態様においては、供給原料の環式ジエン成分が供給原料の主成分であり、ビニル芳香族成分の100部に対して環式ジエン成分は100部までの範囲である。

本発明に従って使用される典型的ビニル芳香族流れは、7重量%のステレン、10重量%のステレンのアルキル置換誘導体、13重量%のインデン、9重量%のインデンのアルキル置換誘導体、及び11重量%の非反応性芳香族成分という組成を有する。ビニル芳香族流れは、石油精製所流れを水蒸気分解し、分別蒸留によって135乃至120℃の範囲内で沸騰する留分を分離することによって得られる。

本発明に従って有用な環式ジエン流れは、シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体、を含む。供給原料のこの成分は、石油精製所流れを水蒸気分解し、10乃至

至110℃の範囲内で沸騰するC₄~C₈留分を分離し、熱ソーキングしてシクロペンタジエン及びアルキル置換シクロペンタジエンを二量化及び共二量化し、そして蒸留して未反応のC₄~C₈成分を除去することによって得られる。

後述の実施例において使用される供給原料の環式ジエン成分は、シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体の種々のモノマー、二量体、及び共二量体の混合物を含むが、純粋のシクロペンタジエンのような単一成分の環式ジエンも使用できることは理解されるであろう。

本発明による有用な非環式ジエン流れは、純粋な形態のブタジエン及びアルキル置換ブタジエン、又はC₄~C₈モノオレフィン及びバラフィンと混合されたブタジエン及びアルキル置換ブタジエンから成る。供給原料のこの成分は、石油精製所流れを水蒸気分解し、分別蒸留によって非環式ジエンを純粋な形態又はC₄~C₈モノオレフィン及びバラフィンと混合された形態で回収することによって得られる。

供給原料の2成分、即ち、ビニル芳香族流れと環式ジエン流れは、約100部のビニル芳香族成分と10乃至100部の環式ジエン成分を有する混合物にされる。ビニル芳香族と環式ジエン成分の最も好ましい混合物は、66部の環式ジエン成分に対して100部のビニル芳香族成分である。供給混合物は、また、トルエンのような非反応性質

合希釈剤を含むことができる。供給混合物は、選択的に、100部までの非環式ジエン成分を含むことができる。この樹脂供給原料混合物は、100乃至120℃の温度、好ましくは250乃至290℃の温度で10乃至50分、好ましくは60~180分間熱重合できる。熱重合から得られる樹脂溶液は、流れの噴射をともなうか又はともなわずに、150乃至100℃の温度まで加熱することによって、溶媒及び未反応モノマーをストリップされる。得られる樹脂は、80~200℃の軟化点、300~1000のGPCによる重量平均分子量(M_w)、100~500の数平均分子量(M_n)、及び暗色を示す。

この樹脂は、その後、得られる樹脂が¹H-NMRによる測定で約1乃至10%の芳香族水素を含む水準まで水素添加される。芳香族官能基は水素添加プロセスによる作用を受けないか又はその未水素添加状態のに対して99%の程度まで水素添加できる。本発明の新規な水素添加工程は、110部の上述の熱重合からの樹脂、100乃至100部の溶媒希釈剤、及び5乃至100部のオレフィン系希釈剤を含む混合物を水素添加反応器中で、100乃至150℃、好ましくは180乃至220℃のピーク温度、0.3乃至2.0VVB、好ましくは0.75乃至1.5VVBの体積処理量で、水素添加することによって行われる。水素添加供給物に対する最も好ましい成分範囲は、100部の樹脂、100乃至200部の溶媒希釈剤、及び15乃至60部のオレフィン系希釈剤である。水素添加に続いて、この樹脂は

10乃至200℃、好ましくは70乃至110℃の範囲内の軟化点までストリップできる。得られる樹脂は、100~1000のGPCによる重量平均分子量(M_w)、110~500の数平均分子量(M_n)、約2.1の(M_w)/(M_n)比、及び23~30のセイボルト色度のような特性を示す。

オレフィン系希釈剤の存在は、水素添加反応器が水素添加系統の初期に望ましい急速な温度上昇を達成するのを可能にする。この急速な温度上昇は、オレフィン系希釈剤をバラフィンに転化する急激な発熱水素添加反応によるものである。使用されるオレフィン系希釈剤の量は、発熱反応が水素添加反応器の温度を10乃至110℃だけ上昇させるようなものでなければならない。温度上昇は80~110℃の範囲であるのが好ましい。オレフィン系希釈剤が180~240℃の範囲内の入口温度を有する水素添加反応器中において使用されるとき、水素添加反応器中における望ましいピーク温度は210~220℃の範囲内である。オレフィン系希釈剤はいずれのオレフィンでもよいが、3乃至10の炭素原子、好ましくは5乃至12の炭素原子を有するモノオレフィンが好ましい。溶媒希釈剤はいずれの飽和炭化水素溶液でもよく、実質的に脂肪族又はシクロ脂肪族が好ましい。水素添加プロセスから得られる溶液は、流れの噴射をともなうか又はともなわずに、150乃至300℃の温度まで加熱することによって、溶媒及びオリゴマー物質をストリップされる。

水素添加は、石油樹脂の水素添加に通常使用される公

知の触媒のいずれかの存在下に行うことができる。水素添加工程において使用できる触媒には、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、コバルト、及び白金のような第VII族金属、タンクステン、クロム、及びモリブデンのような第VI族金属、レニウム、マンガン、及び鋼のような第VII族金属が含まれる。これらの金属は、単独で又は2種以上の金属が組み合わされた形態で、金属形態又は活性化形態で使用でき、直接或いはアルミニナ又はシリカーアルミニナのような固体担持体上に担持させて使用できる。好ましい触媒は、ガンマーアルミニナ担持体上の硫化ニッケル-タンクステンを含み、120～300g/lの新鮮な触媒表面積を有し、2～10重量%のニッケルと10～15重量%のタンクステンを含むものであり、これは本明細書中に参考として組み入れられる米国特許第4,529,166号に記載されている。水素添加は20～300気圧、好ましくは150～250気圧の水素圧で行われる。

この水素添加プロセスは、無色に近い色乃至無色であり優れた熱安定性を有する石油樹脂を製造するのに有用であることが判明した。水素添加反応器の温度を上昇させるためのオレフィン系希釈剤を使用しない場合、せいぜい15～25のセイボルト色度値しか有していない樹脂が得られることが判明した。このような樹脂は無色からはほど遠く、熱安定性が悪い。

オレフィン系希釈剤の重要性は、それが水素添加の発

熱を加速させること、及びそれが水素添加反応器の長さ方向の初期に発熱を与えるという事実に由来する。初期の発熱を与えることによって、反応器の温度は、オレフィン系希釈剤を使用しない場合よりも、反応器の長さのより長い部分にわたって臨界温度よりも高くなる。この臨界温度は、樹脂分子中の二重結合及び発色団の水素添加をもたらす温度である。従って、オレフィン系希釈剤の水素添加に由来する温度上昇は急速なので、樹脂は熱重合よりもむしろ水素添加をより多く受けるようである。水素添加装置中で重合がさらに生じることは望ましくない。なぜなら、これは水素添加触媒の被覆と失活をもたらす可能性があるからである。また、水素添加反応器のより多くの割合が臨界温度よりも高く、実際に水素添加に寄与するので、装置の水素添加効率が改善される。

本発明の接着剤組成物の1つの型は、弾性ポリマーがブロックコポリマーである感圧接着剤及びホットメルト接着剤である。ブロックコポリマーはA-B型のものでよい。従って、末端ブロックAが弾性ブロックBに結合すると、A-Bブロックコポリマー単位が形成し、この単位は種々の技術又は種々のカップリング剤によって結合させてA-B-Aのような構造を与えることができる。この構造は実際には2つのA-Bブロックが尾-尾配列で結合したものである。同様な技術によって、式 (A-B)_nX (ここで、Xはハブ又は中心の多官能カップリ

ング剤であり、nは2より大きい数である)を有する放射状ブロックコポリマーを形成できる。カップリング剤技術を使用すると、Xの官能基がA-Bから成る枝の数を決定する。例えば、各Aブロックが1000乃至60,000の平均分子量を有し、各Bブロックが5000乃至150,000の平均分子量を有する。ブロックコポリマーの総分子量は100,000又は200,000を越えててもよく、例えば100,000でもよい。様々な多くのブロックコポリマーが本発明において有用である。特に有用なブロックコポリマーは、(A)がポリステレンであり、(B)がポリジエンであるものである。最も一般的には、ポリジエンはポリイソブレン(SIS)及びポリブタジエン(SBS)である。その他の本発明において有用なブロックコポリマーは、SBSの水素添加によって得られるステレン/エチレン/ブテン/ステレンコポリマー(SEBS)のような水素添加ブロックコポリマーである。

本発明によるブロックポリマー接着剤の組成は、接着剤系に要求される特性に応じてかなり変化する。ブロックポリマーと樹脂の組成の有用な範囲は、100部のブロックコポリマー対40～100部の樹脂であることが判明した。好ましい組成は100部のポリマー成分と50～100部の樹脂である。本発明の組成物は、ワックス、硬化防止剤、可塑剤、充填剤、顔料、及びその他の粘着付母剤のような従来的に使用されているその他の成分も含むことができる。

本発明によるもう1つの接着剤組成物は、ポリマー成分がエチレン-不飽和エステルコポリマーであるホットメルト接着剤である。導するエチレン-不飽和エステルコポリマーは、エステル基と炭素-炭素二重結合を有する不飽和エステルと共重合されたエチレンから成るものである。そのような不飽和エステルには、酢酸ビニル及びアクリル酸又はメタクリル酸と2～10の炭素原子を有するアルコールとのエステルが含まれる。

本発明によるエチレン-不飽和エステルコポリマーの組成は、接着剤系に要求される特性に応じてかなり変化する。各成分の有用な範囲は、100部のポリマー成分対40～100部の樹脂成分であることが判明した。好ましい組成は100部のポリマー成分と50～100部の樹脂である。本発明の組成物は、ワックス、硬化防止剤、可塑剤、充填剤、顔料、及びその他の粘着付母剤のような従来的に使用されているその他の成分も含むことができる。

上述の論論及び以下の実施例は粘着付母樹脂の製造に係るものであるが、上述の新規な水素添加プロセスはその他の多くの用途において使用される炭化水素樹脂を水素添加するのに使用できることは理解されるだろう。

従って、本発明は、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付母樹脂であって、ステレン、ステレンのアルキル置換誘導体、インデン、及びインデンのアルキル

置換基導体を含むビニル芳香族流れ：シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体を含む環式ジエン流れ；及び所量により C₄～C₈ 非環式ジエン流れの混合物から成る供給原料のコポリマーである、粘着付与樹脂を提供する。

特に、本発明は、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与樹脂であって、ステレン、インデン、及びそれらのアルキル置換誘導体を含むビニル芳香族流れの 100 部；シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体を含む環式ジエン流れの 10 乃至 1000 部；及び所量により C₄～C₈ 非環式ジエン流れの 0 乃至 100 部の混合物から成る供給原料のコポリマーである、粘着付与樹脂を提供する。

さらに、炭化水素樹脂の製造方法であって、炭化水素樹脂がオレフィン系希釈剤の存在下に水素添加されて優れた色特性を有する炭化水素樹脂をもたらす方法を提供することも本発明の目的である。特に、本発明は、100 部の樹脂が 5 乃至 100 部のオレフィン系希釈剤の存在下に水素添加される、炭化水素樹脂の製造方法を提供する。

本発明の別の 2 つの目的は、本発明の樹脂を含有するプロックコポリマー接着剤系及びエチレーン-不飽和エステルコポリマー接着剤系を提供することである。

本発明を以下の実施例によってさらに説明するが、これらの実施例は説明のためのみのものであり、特に指示しない限りは、本発明の範囲を限定するためのものではないことは理解されるだろう。

実施例 1

第 I 表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れとを混合して、100 部のビニル芳香族流れと 61 部の環式ジエン流れを含む供給原料を形成した。得られた供給原料を窒素でガスシールし、110℃の温度で 2 時間熱重合した。重合に統いて、樹脂溶液を 151℃で水蒸気ストリップし、第 II 表に示されている特性を有する暗色の樹脂を 66% の收率で回収した。

この樹脂を溶媒希釈剤 [バーソル (Tetralin)] 及びオレフィン系希釈剤と混合して、101 部の樹脂；167 部の溶媒希釈剤；及び 19 部の C₄ モノオレフィン希釈剤を含む混合物を得た。この混合物を 110℃の入口温度と 200 気圧の水素圧を有する水素添加反応器に 1.0 VVH の液体体積処理量と 200 VVH の気体体積処理量で通した。オレフィン系希釈剤と樹脂の発熱的水素添加は水素添加反応器を 305℃のピーク温度まで昇温した。得られた水素添加樹脂溶液を 151℃で水蒸気ストリップした。142℃の軟化点と 28.9 のセイボルト色度を有する水素添加樹脂のこのサンプルは、第 II 表に示す特性も示した。SBS に基づく組成物におけるこの水素添加樹脂の接着剤性能データを第 III 表に示す。

実施例 2

第 I 表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れとを混合して、100 部のビニル芳香族流れと 34 部の環式ジエン流れを含む供給原料を形成した。この供給原料を第 II 表に示す条件で重合し水素添加した。この水素添加樹脂は、103℃の軟化点と 13.4 のセイボルト色度を有していた。この未水素添加樹脂と水素添加樹脂のその他の特性を第 II 表に示す。この水素添加樹脂の接着剤性能データを第 III 表に示す。

実施例 3

第 I 表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れを追加の非反応性成分であるトルエンと混合して、100 部のビニル芳香族流れ、100 部の環式ジエン流れ、及び 10 部のトルエンを含む供給原料を得た。この供給原料を第 II 表に示す条件で重合し水素添加した。この水素添加樹脂は、105℃の軟化点と 28.1 のセイボルト色度を有していた。この未水素添加樹脂と水素添加樹脂のその他の特性を第 II 表に示す。SBS に基づく組成物におけるこの水素添加樹脂の接着剤性能データを第 III 表に示す。

実施例 4

第 I 表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れを追加の C₄ 非環式ジエン流れ（その組成は第 IV 表に示す）と混合して、100 部のビニル芳香族流れ、61 部の環式ジエン流れ、及び 11 部の非環式ジエン流れを含む供給原料を得た。この供給原料を第 II 表に示す条件で重合し水素

添加した。この水素添加樹脂は、93℃の軟化点と 29.0 のセイボルト色度を有していた。この未水素添加樹脂と水素添加樹脂のその他の特性を第 III 表に示す。SBS に基づく組成物におけるこの水素添加樹脂の接着剤性能データを第 III 表に示す。

実施例 5

第 I 表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れを実施例 1 と同様にして混合し、その後、第 II 表に与えられている条件下に重合し水素添加した。得られた樹脂の特性も第 II 表に示す。EVA に基づくホットメルトの包装及び組み立て用途におけるこのサンプルの接着剤性能データを第 V 表に示す。

実施例 6 (比較例)

第 I 表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れを実施例 1 と同様にして混合し、その後、実施例 5 と同様にして重合し第 II 表に示す条件で水素添加した。得られたストリップされた樹脂を溶媒希釈剤とのみ混合し、オレフィン系希釈剤とは混合しなかった。この混合物を 110℃の入口温度と 200 気圧の水素圧を有する水素添加反応器に 1.0 VVH の液体体積処理量と 200 VVH の気体体積処理量で通した。オレフィン系希釈剤をともなわない樹脂の発熱的水素添加は水素添加反応器を 261℃のピーク温度まで昇温した。得られた水素添加樹脂溶液を 150℃で水蒸気ストリップした。111℃の軟化点と 14.3 のセイボルト色度を有する水素添加樹脂のこのサンプルは、第 II

表に示す特性も示した。

実施例7

第I表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れとを混合して、100部のビニル芳香族流れと61部の環式ジエン流れを含む供給原料を形成した。この供給原料を実施例1と同様にして重合し水素添加した。重合と水素添加の条件並びにそのままの樹脂特性を第II表に示す。高ステレン含有率のSISに基づく組成物におけるこの水素添加樹脂の接着剤性能データを第VI表に示す。

実施例8~11

実施例8~11は本発明の樹脂のさらに別の例を与える。重合された環式ジエン流れとビニル芳香族流れの組成を第VII表に示す。環式ジエン流れとビニル芳香族流れを第VII表に記載した割合で含む供給物流れを115乃至215℃で1.5時間熱重合した。粘度を調節するためにトルエンを加えた。

実施例8~11によって製造した樹脂にフラッシュ揮留と水素気ストリッピングを施し、未反応物質と低分子量オリゴマーを除去した。この樹脂は、11乃至125℃の軟化点、プロトンNMRで測定して6~11%の芳香族水素の芳香族性、及び10乃至16のガードナー色度を有していた。この樹脂の特性を第VIII表に詳細に示す。

実施例8~11からのストリッピングされた樹脂を、オレフィン系希釈剤(第IX表)とともにエクソル(Etisol)D10溶媒に再溶解して、30重量%の樹脂、15~20重量%

特表平5-504592 (7)

のオレフィン系希釈剤、及び50~55重量%の溶媒希釈剤(エクソルD10)を含む水素添加用供給物を得た。得られた水素添加溶液を150℃で水素気ストリッピングした。14~114℃の軟化点を有するこれらの水素添加樹脂は、第VII表に示されているような特性も示した。

実施例15~17(比較例)

実施例15~17は、水素添加用供給物中においてオレフィン系希釈剤を使用しないで得られた水素添加炭化水素樹脂の製造に関するさらに別の比較例を与える。これらの樹脂は、第VII表の比較例14~18に示されているようにして製造した。これらの例の各々において、オレフィン系希釈剤を使用しない水素添加から、劣った初期の色と劣った熱安定性を有する樹脂が得られた。

実施例18~20

実施例18~20は、本発明の樹脂を含む追加のブロックコポリマー接着剤組成物を与える。

これらの樹脂を含むSBSブロックコポリマー接着剤組成物を第X表に記載したようにしてブレンドした。これらの接着剤組成物の特性を第X表に示す。

これらの樹脂の性質を以下の表で説明する。樹脂は、以上の例の樹脂と同じか又はそれらに基づくものである。異なる軟化点に反映される全ての相違は異なるストリッピング条件によるものである。さらにチッピング(chipping)することによってさらに高い軟化点が得られる。

第I表

ビニル芳香族流れ成分	重量%
ステレン	1
ステレンのアルキル誘導体	30
インデン	11
インデンのアルキル誘導体	1
非反応性成分	41
合計	100

環式ジエン流れ成分	重量%
ジクロペンタジエン	77
シクロペンタジエン/ C. 非環式ジエン共二量体	15
メチルシクロペンタジエン/ C. 非環式ジエン共二量体	4
シクロペンタジエン	2
シクロペンタジエン/ C. 非環式ジエン共二量体	1
その他	1
合計	100

第II表

重合	実施例番号						
	1	2	3	4	5	6	7
供給物:							
芳香族 ¹ (部)	100	100	100	100	100	100	100
環式ジエン ¹ (部)	67	34	300	67	67	67	67
トルエン (部)	-	-	60	-	-	-	-
非環式ジエン (部)	-	-	-	19	-	-	-
条件:							
温度 (℃)	270	275	270	270	275	270	270
時間 (分)	120	150	90	120	150	180	120
收率 (%)	56	55	54	50	55	60	58
環式軟化点 (℃)	107	99	126	90	100	90	107
芳香族性 ²	14	17	6	15	16	14	14
GPC分子量							
M _w	510	512	533	442	484	582	510
M _w /M _n	2.5	2.4	2.8	2.3	2.6	2.9	2.5
M _n	1242	1244	1408	1072	1239	1244	1242
ガードナー色度	16+	18+	13+	15+	16+	16+	16+

(第Ⅱ表続合)

水素添加	実施例番号						
	1	2	3	4	5	6	7
供給物:							
樹脂 (部)	100	100	100	100	100	100	100
エレガン系希釈剤 (部)	19	83	83	29	77	-	19
非エレガン系希釈剤 ³ (部)	167	150	150	157	133	-	-
条件:							
入口温度 (°C)	120	200	205	190	230	220	220
ピーク温度 (°C)	305	309	310	305	308	267	305
液体体積処理量 (VVA)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
気体体積処理量 (VVB)	200	200	200	210	200	210	200
收率 (v%)	32	24	30	28	27	28	32
環球式軟化点 (°C)	102	103	105	93	103	109	102
芳香族性 ²	10	12	3.0	9	8	11	10
GPC分子量							
M _w	466	479	423	415	540	578	466
M _w /M _n	2.1	1.9	2.4	1.9	2.0	2.2	2.1
M _n	1003	962	950	897	958	1009	1003
ガラス転移温度 (°C) ⁴	53	52	51	44	58	59	53
セイボルト色度	28.9	23.4	29.7	29.0	28.7	14.9	28.9
熱安定性 ⁵ ガードナー色度	1.5	5.4	<1.0	1.3	<1.0	1.4	1.5

1 第Ⅰ表参照
 2 ブロントンによる芳香族水素のパーセント
 3 バーソル
 4 示差走査熱量計で測定したガラス転移温度
 5 空気中177°Cで5時間樹脂を老化させた後測定したガードナー色度

S B S に基づく組成物¹ 中の樹脂接着剤性能データ

実施例番号

	1	2	3	4
剥離強度 (ポンド/インチ)				
ステンレス鋼に対して	4.5	4.1	0.2	3.8
ポリエチレンに対して	3.2	1.1	0.1	2.0
90° タック (ポンド/インチ)				
ステンレス鋼に対して	1.9	3.1	0	3.0
ポリケンタック ⁶	715	447	101	1787
剪断接着破損				
温度 ² 、°C				
ステンレス鋼に対して	63	61	62	63
177° 定着力 ³ (時間)				
ステンレス鋼に対して	1.1	1.0	0.1	0.4
1. 接着剤組成: 100 部の樹脂				
45 部のステレオ (Styrene)				
840A SBS				
16 部のタフロ (Tufflo) 6056 油				
2 部のイルガノックス				
(Irgacast) 1010				
2. 1000g の重量				
3. 2000g の重量				

第Ⅳ表

第Ⅳ表

C ₄ 非環式ジエン流れ成分	重量%
トランス-ペンタジエン-1,3	17
シス-ペンタジエン-1,3	11
その他の環式又は非環式ジエン	5
モノ-オレフィン類	28
パラフィン	39
合計	100

E V A に基づく組成物中の実施例⁵ の樹脂接着剤

性能データ

	組成物 ¹	組成物 ²
	A	B
剥離強度 (ポンド/インチ)	2.48	-
アルミニウム鋼に対して	5.07	-
ポリエチレンに対して		
剪断接着破損	84	63
温度 (°C)		
剥離-破損温度 (°C)	54	48
ボップオーブン (Pop oven)	104	63
温度 (°C)		
粘度 (センチポアズ、177°Cで)	5050	2300
溶融色 (ガードナー)	1	1
スキニング (%) ³	0	0
引張り強度 (psi)	-	600

1. 接着剤組成 100 部の樹脂

11 部のエクスコレン (Exocet)

0.1 1150 (エチレン-酢酸ビ

ニルコポリマー)

54 部のエスコマー (Ecoset)

8101 (ワックス)

12 部のケイドール油 (Ketodol oil)
1 部のイルガノックス 1010

2 接着剤組成 100 部の樹脂

61 部のエクスコレン DL 7750
58 部のアリストワックス
[Aristowax] 165
0.5 部のイルガノックス 1010
0.5 部のマーク (Mark) 33

3 空気中 350°F (176.1°C) で 96 時間組成物を加熱した後。

表平5-504592 (9)

第 VI 表

樹脂接着剤性能データ

S I S に基づく組成物中の実施例 7¹

耐圧接着剤試験方法

	実施例 7
転がりボール (Rolling ball) タック (ca)	1.5
180° 剥離強度 (ボンド/インチ)	
ステンレス鋼に対して	4.1
ポリエチレンに対して	1.1
90° タック (ボンド/インチ)	
ステンレス鋼に対して	1.4
剪断接着破損 温度 ² (°C)	
ステンレス鋼に対して	11

ホットメルト接着剤試験方法

	実施例 7
T-剥離強度 (ボンド/インチ)	
アルミニウムに対して	1.4
ポリエチレンに対して	1.1
剪断接着破損 ³	
温度 (°C)	
アルミニウムに対して	19

1 接着剤組成: 100 部の樹脂

100 部のソル (Sol) T1930
22 部のケイドール油
1 部のイルガノックス 1010

2 1000 g の重量

3 500 g の重量

第 VII 表

ビニル芳香族流れ成分		重量%
ステレン		1
ステレンのアルキル誘導体		33
インデン		19
インデンのアルキル誘導体		2
非反応性成分		45
合計		100

環式ジエン流れ成分		重量%
	A	B
ジクロロベンタジエン	56	89
シクロロベンタジエン/	4	1
C, 非環式ジエン共二量体		
シクロロベンタジエン/メチル	10	6
シクロロベンタジエン共二量体		
非反応性成分	30	2
合計	100	100

実施例番号	耐候性		耐候性	耐候性	耐候性	耐候性	耐候性
	15	11					
1	160	160	160	160	160	160	160
2	160	160	160	160	160	160	160
3	160	160	160	160	160	160	160
4	160	160	160	160	160	160	160
5	160	160	160	160	160	160	160
6	160	160	160	160	160	160	160
7	160	160	160	160	160	160	160
8	160	160	160	160	160	160	160
9	160	160	160	160	160	160	160
10	160	160	160	160	160	160	160
11	160	160	160	160	160	160	160
12	160	160	160	160	160	160	160
13	160	160	160	160	160	160	160
14	160	160	160	160	160	160	160
15	160	160	160	160	160	160	160
16	160	160	160	160	160	160	160
17	160	160	160	160	160	160	160
18	160	160	160	160	160	160	160
19	160	160	160	160	160	160	160
20	160	160	160	160	160	160	160
21	160	160	160	160	160	160	160
22	160	160	160	160	160	160	160
23	160	160	160	160	160	160	160
24	160	160	160	160	160	160	160
25	160	160	160	160	160	160	160
26	160	160	160	160	160	160	160
27	160	160	160	160	160	160	160
28	160	160	160	160	160	160	160
29	160	160	160	160	160	160	160
30	160	160	160	160	160	160	160
31	160	160	160	160	160	160	160
32	160	160	160	160	160	160	160
33	160	160	160	160	160	160	160
34	160	160	160	160	160	160	160
35	160	160	160	160	160	160	160
36	160	160	160	160	160	160	160
37	160	160	160	160	160	160	160
38	160	160	160	160	160	160	160
39	160	160	160	160	160	160	160
40	160	160	160	160	160	160	160
41	160	160	160	160	160	160	160
42	160	160	160	160	160	160	160
43	160	160	160	160	160	160	160
44	160	160	160	160	160	160	160
45	160	160	160	160	160	160	160
46	160	160	160	160	160	160	160
47	160	160	160	160	160	160	160
48	160	160	160	160	160	160	160
49	160	160	160	160	160	160	160
50	160	160	160	160	160	160	160
51	160	160	160	160	160	160	160
52	160	160	160	160	160	160	160
53	160	160	160	160	160	160	160
54	160	160	160	160	160	160	160
55	160	160	160	160	160	160	160
56	160	160	160	160	160	160	160
57	160	160	160	160	160	160	160
58	160	160	160	160	160	160	160
59	160	160	160	160	160	160	160
60	160	160	160	160	160	160	160
61	160	160	160	160	160	160	160
62	160	160	160	160	160	160	160
63	160	160	160	160	160	160	160
64	160	160	160	160	160	160	160
65	160	160	160	160	160	160	160
66	160	160	160	160	160	160	160
67	160	160	160	160	160	160	160
68	160	160	160	160	160	160	160
69	160	160	160	160	160	160	160
70	160	160	160	160	160	160	160
71	160	160	160	160	160	160	160
72	160	160	160	160	160	160	160
73	160	160	160	160	160	160	160
74	160	160	160	160	160	160	160
75	160	160	160	160	160	160	160
76	160	160	160	160	160	160	160
77	160	160	160	160	160	160	160
78	160	160	160	160	160	160	160
79	160	160	160	160	160	160	160
80	160	160	160	160	160	160	160
81	160	160	160	160	160	160	160
82	160	160	160	160	160	160	160
83	160	160	160	160	160	160	160
84	160	160	160	160	160	160	160
85	160	160	160	160	160	160	160
86	160	160	160	160	160	160	160
87	160	160	160	160	160	160	160
88	160	160	160	160	160	160	160
89	160	160	160	160	160	160	160
90	160	160	160	160	160	160	160
91	160	160	160	160	160	160	160
92	160	160	160	160	160	160	160
93	160	160	160	160	160	160	160
94	160	160	160	160	160	160	160
95	160	160	160	160	160	160	160
96	160	160	160	160	160	160	160
97	160	160	160	160	160	160	160
98	160	160	160	160	160	160	160
99	160	160	160	160	160	160	160
100	160	160	160	160	160	160	160
101	160	160	160	160	160	160	160
102	160	160	160	160	160	160	160
103	160	160	160	160	160	160	160
104	160	160	160	160	160	160	160
105	160	160	160	160	160	160	160
106	160	160	160	160	160	160	160
107	160	160	160	160	160	160	160
108	160	160	160	160	160	160	160
109	160	160	160	160	160	160	160
110	160	160	160	160	160	160	160
111	160	160	160	160	160	160	160
112	160	160	160	160	160	160	160
113	160	160	160	160	160	160	160
114	160	160	160	160	160	160	160
115	160	160	160	160	160	160	160
116	160	160	160	160	160	160	160
117	160	160	160	160	160	160	160
118	160	160	160	160	160	160	160
119	160	160	160	160	160	160	160
120	160	160	160	160	160	160	160
121	160	160	160	160	160	160	160
122	160	160	160	160</			

第九表

第十表
接着剤性能

非環式ジエン流れ成分

	重量%	組成	
C ₄ オレフィン	5	ステレオン (Styrene) 140.4	100部
C ₅ オレフィン	21	樹脂	120部
C ₆ オレフィン	15	ブリモール (Pristol) 352	40部
ジオレフィン	4	イルガノックス 1010	0.5部
バラフィン	20	イルガノックス PS 840	0.5部
不明のもの	11	イルガノックス 585	0.5部
合計	100		

性能データ

	実施例	19	20	21
粘度 (CPS、115°Cで)	15000	16000	15500	
ボールタック (cm)	5	6	5.5	
ループ (Loop) タック (N/インチ)	8	10	5	
引き剝がし粘着力 (g/cm)	100	180	300	
熱間剪断 (Hot shear) (°C/分)	13/50	5/60	15/50	
剪断接着破壊	10	12	11	
温度 (°C)				

実施例19の樹脂は実施例16のものである。
実施例20の樹脂は実施例16のものであるが、ストリッピング条件が異なるために、105°Cの軟化点、27のセイボルト色度、及び7.1の芳香族性を有していた。

芳香族性を有していた。

実施例19の樹脂は実施例16のものである。

実施例20の樹脂は実施例16のものであるが、ストリッピング条件が異なるために、105°Cの軟化点、27のセイボルト色度、及び7.1の芳香族性を有していた。

要 約

熱重合された水素添加された炭化水素樹脂と炭化水素樹脂の新規な水素添加方法。この樹脂は、ステレン、インデン、及びそれらの誘導体、環式ジエンのモノマー及び二量体、及び所望により非環式ジエンの混合物である供給物のコポリマーである。炭化水素樹脂の水素添加方法は、水素添加反応温度を上昇させ水素添加効率を改善するオレフィン系希釈剤の存在下に樹脂を水素添加する方法である。この樹脂は、ブロックコポリマー及びエチレン-不飽和エステルコポリマー接着剤系において有用である。

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Classification No. PCT/US 91/01161	
According to Convention "New Classification APC 9 in International Classification and PCT" (IPC)			
5 - C 08 F 240/00. C 08 F 8/04. C 09 J 109/00. C 08 L 57/00			
II. RELATED DOCUMENTS			
Classification System I Classification System II			
IPC ^S I C 08 F 8/00. C 08 F 240/00. C 09 J 109/00. I C 08 L 23/00. C 08 L 53/00. C 08 L 57/00			
Documentation Searched other than International Documentation to the Patent and other Documentation are Indicated in the Table Search			
III. PREVIOUS CLAIMS TO BE SOLVABLE			
Category I Classification "with indication, where appropriate, of the relevant subgroups" I		Indicated in Classification II	
A	US. A. 4 460 724 (TSUCHIYA et al.) 17 July 1984 (17.07.84). see claims 1-6, 6-9; column 3, lines 24-35; examples.	1.3-7, 9.10, 12.15, 16	
A.P	EP. Bl. G 280 001 (EIKOH INTECHNICAL PATENTS INC.) 22 November 1990 (22.11.90). see claims 1,3.10-16; page 3, lines 53-58; page 6, lines 26-34. (cited in the application)	1.3-6, 8.10, 12.14- 18	
A	US. A. 4 714 749 (HUGHES et al.) 22 December 1987 (22.12.87). see claim 1; examples.	1.4-6, 14.18	
A	US. A. 4 514 556 (HUGHES et al.) 30 April 1985 (30.04.85). see claims 1,2,4.	1.4-6, 14.18	
* Search performed of cited documents:			
** Document containing the earliest date of the art which is not cited in the classification system, but which may be of interest.			
*** Document not published on or before the international filing date.			
**** Document which may appear on grants issued in view to correct the translation or content of another document.			
***** Document relating to one or more claims of the international application or publication.			
***** Document published prior to the international filing date but which may appear on grants issued in view to correct the translation or content of another document.			
***** Document published prior to the international filing date but which may be of interest.			
IV. CERTIFICATION			
Date of the closure of the examination of the international application		Date of closure of the examination of the international application	
02 May 1991		30.05.91	
International Searching Authority		International Examining Authority	
EUROPAK PATENT OFFICE		M. PEIS	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		PCT/US 91/024
Category	Character of Document, " who introduced, where reproduced, at what interview described	Reference to Claim No.
A	6; examples. -- US. A. 4 824 921 (LUVILINK) 25 April 1989 (25.04.1989); see claims 1. 9-13. --	1.3-5
A	US. A. 4 717 749 (TANG et al.) 5 January 1988 (05.01.88); see claims 1.7; column 2, lines 51-66. -----	1.14. 15.18

第1頁の続き

⑥Int.CI.	識別記号	庁内整理番号
C 08 L 23/08	LDJ	7107-4J
C 09 J 11/08	JBC	6770-4J
123/08	JCB	7107-4J
	JCJ	7107-4J
153/02	JDJ	7142-4J
157/00	LMJ	6770-4J

⑦発明者	ヘントジス、ジョージ・スティーブン	アメリカ合衆国、70806ルイジアナ州バトン・ルージュ、ストーンレイ・ドライブ 1012
⑦発明者	マロア、セルジュ・モイス・ヨゼフ・ビエール	フランス国、76190 イプト、ボビール・レ・バオン、ラ・チャペル・サン・ジール (番地なし)
⑦発明者	リツツ、ロナルド・ジョージフ	アメリカ合衆国、70816ルイジアナ州バトン・ルージュ、ディアバス・ウェイ 12940

平成 6.2.18 発行

手 続 業 正 善

特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正の掲載

平成3年特許願第505133号(特表平5-504592号、平成5年7月15日発行公表特許公報)については特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号
C08F 240/00	MPV	8416-4J
8/04	MGB	7167-4J
C08L 23/08	LCP	7107-4J
	LDJ	7107-4J
C09J 11/08	JBC	7415-4J
123/08	JCB	7107-4J
	JCJ	7107-4J
153/02	JDJ	7142-4J
157/00	LMJ	7415-4J

特許庁長官 聲

平成5年3月22日

1 事件の表示
平成3年特許願第505133号

2 発明の名称
水素添加樹脂、接着剤組成物、及び樹脂の製造方法

3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 エクソン・ケミカル・パテント・インク

4 代理人
住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号
相互永田町ビルディング8階
電 話 3581-9371
氏 名 (1101) 弁理士 山崎行造
同 所
氏 名 (1603) 弁理士 木村 博
同 所
氏 名 (9116) 弁理士 日野修男

5 拒絶理由通知の日付
平成 年 月 日

6 補正の対象
明細書。

7 補正の内容
別紙のとおり。

方 式
審査

特許
5.3.23

- 明細書中第4頁6行「粘着付与樹脂の使用」を「粘着付与樹脂の製造」に訂正する。
- 同第9頁15行「未水素添加状態のに対して」を「未水素添加状態に対して」に訂正する。
- 同第10頁23行「150乃至300°C」を「150乃至350°C」に訂正する。
- 同第20頁10行「比較例14~16」を「比較例15~17」に訂正する。
- 同第23頁の(第II表統き)を以下の通り訂正する。

(第II表統き)

水素添加	実験例番号						
	1	2	3	4	5	6	7
供給物:							
樹脂(55)	100	100	100	100	100	100	100
ジエチル系希釈剤(80)	19	63	63	29	77	-	19
非イオウ系希釈剤 ³ (80)	187	150	150	151	151	-	-
条件:							
入口温度(°C)	220	200	203	190	230	220	220
ピーク温度(°C)	305	290	310	305	306	267	305
液体体積処理量(VTD)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
気体体積処理量(VTD)	100	200	200	200	200	200	200
収率(%)	33	24	30	28	27	28	32
環状式軟化点(°C)	102	103	105	98	103	100	102
芳香族性 ²	10	12	10	9	8	11	10
GPC分子量							
M _w	466	479	423	428	540	578	466
M _w /M _n	2.1	1.0	2.4	1.9	2.0	2.2	2.1
M _n	1003	942	960	897	158	1099	1003
オクタエチル基度(%) ⁴	53	52	51	44	58	59	53
セイボルト色度	21.9	23.4	25.7	29.0	28.7	14.3	22.9
熱安定性 ⁵ ガードナー色度	1.5	5.4	6.0	1.1	6.0	7.4	1.5

1 第I表統用

2 プロントリルによる芳香族水素のパーセント

3 パーソル

4 示差走査熱量計で測定したガラス転移温度

5 空気中110°Cで5時間樹脂を老化させた後測定したガードナー色度

平成 6.2.18 発行

6 同第31頁の第IX表を以下の通り訂正する。

「 第 IX 表」

<u>オレフィン系希釈剤</u>	<u>重量%</u>
C ₄ オレフィン	6
C ₅ オレフィン	21
C ₆ オレフィン	15
ジオレフィン	4
パラフィン	36
不明のもの	29
合計	100

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.